

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-030528

(43)Date of publication of application : 18.02.1982

(51)Int.Cl.

B01D 53/22
B01D 13/00

(21)Application number : 55-105364

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 30.07.1980

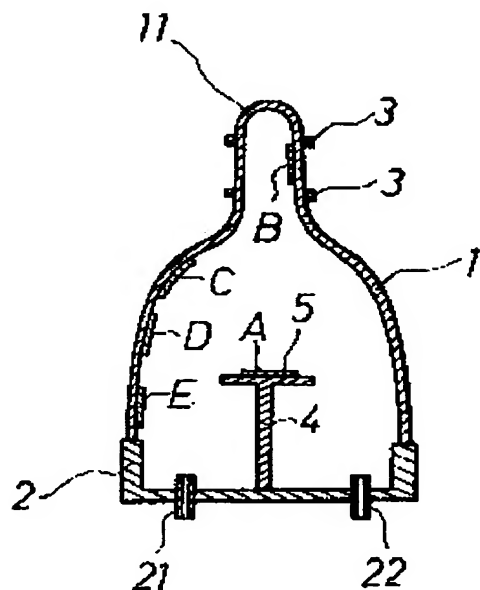
(72)Inventor : HIRAI MASAKATA
SAKATA JIRO
YAMAMOTO YUTAKA

(54) VAPOR-SEPARATING MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively separate H and He from other gases by providing laminally more than a kind of high molecular thin films with a plasma-polymerized organosilane resin thin film as the first layer thereof on the surface of a membranous or walllike porous base material.

CONSTITUTION: An organosilane resin thin film is formed on the surface of a base material 5 by a procedure in which the base material is placed on at least one of the positions A, B, C, and D of a plasma generator, a jar 1 is evacuated by a vacuum pump, a given amount of an organosilane compound is introduced from a pathway 21 under vacuum, and then a given input of high frequency voltage is applied between electrodes 33 in such a way as to cause plasma polymerization. Then, the base material so treated is placed on at least one of the positions A, B, C, and D of the plasma generator, which the jar 1 is evacuated, a given amount of an olefinic hydrocarbon is introduced from the pathway 21, and then a given input of high frequency voltage is applied to cause plasma polymerization in order to form a high molecular thin film on the surface of the composite film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭57—30528

① Int. Cl.³
B 01 D 53/22
13/00

識別記号

庁内整理番号
6949—4D
6949—4D

③ 公開 昭和57年(1982)2月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑥ 気体分離部材

② 特 願 昭55—105364
② 出 願 昭55(1980)7月30日
⑦ 発 明 者 平井正名
名古屋市天白区久方二丁目13番
地
⑦ 発 明 者 坂田二郎
名古屋市天白区天白町八事御幸

山84番地の25
⑦ 発 明 者 山本豊
名古屋市緑区鳴子町一丁目6番
地
⑦ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫
字横道41番地の1
⑦ 代 理 人 弁理士 高橋祥泰 外 3 名

明 細 書

1 発明の名称 気体分離部材

2 特許請求の範囲

- (1) 膜状あるいは嚢状の多孔質基体と、該基体の表面にプラズマ重合によって層状に形成された少なくとも2種類の高分子薄膜とよりなり、該基体の表面に直接接触して形成された第1層の高分子薄膜がオルガノシラン樹脂薄膜であることを特徴とする気体分離部材。
- (2) 第一層の高分子薄膜上に形成される第2層の高分子薄膜が飽和炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素あるいはこれらの誘導体をプラズマ重合させて形成されたものである特許請求の範囲第1項記載の気体分離部材。
- (3) 基体の孔が円形の場合には、その直径が数千オングストローム以下、また孔が矩形あるいは楕円形の場合にはその短径が1000オングストローム以下である特許請求の範囲第1項記載の気体分離部材。

(4) 基体は平膜状である特許請求の範囲第1項記載の気体分離部材。

(5) 基体は細管状である特許請求の範囲第1項記載の気体分離部材。

8 発明の詳細な説明

本発明は気体の透過速度の異いを利用して気体を分離する部材、特に水素あるいはヘリウムを他の気体より選択的に分離する部材に関する。

水素は水の電気分解や水素ガス等で容易に得られることから、将来のエネルギー源として注目を集めている。しかし、いずれの製造工程においても水素を他の副成気体から分離することが必要であって、この過程を省エネルギー的に行うことは非常に重要な問題である。分離法には吸収法、吸着法、拡散法、深冷分離法等種々の方法があるが、膜分離技術を応用した拡散法が省エネルギーという観点から有望視されている。

特に水素の分離ではパラジウム系合金の膜を利用したパラジウム拡散法が注目を集めているが、

パラジウムは高価であるし、水素によって劣化するという欠点を有していることも事實である。

一方、ヘリウムは反応性が乏しい気体であるために、科学実験等種々の用途に用いられているが、^{生産}生産地が限られているために極めて高価である。大規模の使用に際しては回収、精製を行うことが有利であるが、このための装置は大規模化するので、通常実験室規模で使用する際には回収を行うことはあまり得策でない。もし実験室規模で使用できるような小型の回収、精製装置が開発されれば有益であるので、従来から膜分離技術を応用した方法の開発が試みられている。しかし、現在作製されている膜は、他の気体との分離能が小さかったり、あるいは単位時間当りの回収量が少ないというように、膜の性能が劣っているために、この種の装置は一般化していない。

本発明は、従来の気体分離部材よりさらに高い性能を有する気体分離部材を提供するもので、特に、水素、ヘリウムを他の気体より分離するのにすぐれている。

面のように比較的複雑な表面をもつ形状のものでも比較的容易に高分子薄膜が形成できる。基体表面の孔に安定した第一層の高分子薄膜を形成するには、孔の形状が円形の場合にはその直径が数千オングストローム以下であることが好ましい。また孔が矩形あるいは楕円形などの場合にはその短径が1000オングストローム以下であることが好ましい。かかる基体として数十から数百オングストロームの孔が多数均一に形成されている多孔質ポリエチレン膜、多孔質ポリカーボネート膜とか延伸により数百オングストローム程度の孔が形成された多孔質ポリプロピレン膜が有利に使用できる。

基体の表面に高分子薄膜を形成するプラズマ重合とは、低圧の有機モノマーに電場を作用させて、この有機モノマーを活性化してラジカルあるいはイオンに促し重合を起させる重合方法をいう。電場を作用させる形式としては内部電極方式、無電極方式が可能である。内部電極方式では直流、交流および高周波の電場を作用させることができ

特開昭57-30528(2)

本発明の気体分離部材は膜状あるいは管状の多孔質基体と、該基体の表面にプラズマ重合によって層状に形成された化学組成が異なった二層以上の高分子薄膜とよりなり、該基体の表面に直接接触して形成された第一層の高分子薄膜がオルガノシラン樹脂薄膜であることを特徴とするものである。

ここで多孔質基体とは、気体分離部材の機械的強度を受けもつもので、直径数十オングストローム(Å)から数マイクロメートルの孔を有する多孔質フィルムあるいは多孔質容器をいう。具体的には金属、セラミックス、あるいは高分子の粒子を焼結して得られる焼結体、繊維を編製、織製あるいはフェルト状に積載して形成した繊維状体、多孔質高分子フィルム、その他多孔質ポリプロピレン中空繊維、多孔質ガラス中空繊維等の多孔質中空繊維がこの基体として使用される。基体の形状は平板状、管状その他の形状のものでよい。本発明方法にあつては、高分子薄膜がプラズマ重合で形成されるため管状の表面とか、凹凸のある表

面。無電極方式では高周波の電場を作用させることができる。さらに一般に逆スパッタリングとして知られている方法は上記内部電極方式のものと同一で、逆スパッタリングにより本発明のプラズマ重合が可能である。

本発明で基体表面に第一層の高分子薄膜としてプラズマ重合で形成される高分子薄膜はオルガノシラン樹脂で構成されることを特徴とする。このためのプラズマ重合における有機モノマーとしては、ヘキサメチルジシロキサン、ジメチルシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラエトキシシラン、トリエトキシビニルシラン、テトラメチルシラン等のオルガノシラン類が使用できる。基体の表面に第一層の高分子薄膜を担持した重合膜は、基体の表面に存在する微細な孔の表面がプラズマ重合により形成されるオルガノシラン樹脂製の高分子薄膜で被覆され、この孔の部分に形成された高分子薄膜により気体の分離が行われる。このため孔の表面に形成されている高分子薄膜の性状を知ることは重要な

ことではあるが孔径が千オングストローム以下と微細であるため現在の物性計測手段ではその性状を知ることができない。現在までのプラズマ重合の知識等から推測すると基体の孔の周辺から高分子が形成され中心部に向って高分子の成長が進み最後には中心部の穴が閉じられ薄膜が形成されるものと思われる。このため孔の表面に形成される第一層の高分子薄膜は均一な厚さのものではなく周辺部が厚く、中心部が薄い膜であろうと想像される。またプラズマ状態では種々の反応様式の反応が同時に起っていると考えられるため得られる高分子薄膜そのものも、普通の重合法によって得られた高分子薄膜とは異なった化学組成を有していると考えられる。例えば、従来のジメチルポリシロキサン骨格より成るシリコーン¹薄膜は機械的強度が弱く、かつ塩素に対する水素、ヘリウムおよび酸素の分離率(H_2/N_2 , He/N_2 , および O_2/N_2)がそれぞれ2.1, 1.1, および2.0程度であるが本発明のプラズマ重合で得られたシリコーン薄膜を担持した複合膜の機械的強度が高くかつ分

7

離を有膜モノマーとして多孔質基体の表面にプラズマ重合で高分子薄膜を形成させた複合膜は、塩素に対する水素およびヘリウムの分離率が高いことを見出した。しかし、この複合膜はオルガノシラン樹脂薄膜と同程度の厚さにすると、機械的強度が十分でなく、また気体の透過量においても劣っていた。本発明では基体の表面にオルガノシラン樹脂薄膜を担持した複合膜の表面にオルガノシラン樹脂以外の他の高分子薄膜を第2層とし形成させるものである。この第2層の高分子薄膜としてはオレフィン系炭化水素、芳香族炭化水素もしくはこれらの誘導体をプラズマ重合によって得られる薄膜を採用できる。飽和炭化水素としてはメタン、エタン等が不飽和炭化水素としては1-ヘキセン、シクロヘキセン¹, 8-ペンタジエン¹, 8-シクロヘキサジエン¹, シシクロペンタジエン¹, アセチレン等が、芳香族炭化水素としてはベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、ジビニルベンゼン等が、またこれらの誘導体としては、アクリル酸、アクリル酸エチルフuran、ベンジニ

9

離率(H_2/N_2 , He/N_2 および O_2/N_2)がそれぞれ8.0, 4.0, および2.8以上と高いことから化学組成の異なることが推測される。従来のジメチルポリシロキサン骨格より成るシリコーン薄膜は気体の透過速度が、ポリエチレン等、他の高分子で構成された同一厚さの薄膜よりおよそ100倍程度大きいことが特長である。一方、本発明のプラズマ重合で得られたオルガノシラン樹脂薄膜を担持した複合膜と、市販のシリコーン薄膜とを同一厚さで気体の透過速度を比較すると同程度もしくは少し劣る程度であるが、プラズマ重合ではオルガノシラン樹脂薄膜部分が極めて薄い膜が作製されるので単位時間当りの気体の透過量で比べると100倍程度大きくなる。このようにオルガノシラン樹脂薄膜を担持した複合膜は従来の気体分離部材に比較し、分離能および気体の透過量で極めてすぐれている。しかし水素あるいはヘリウムの分離精製に、この複合膜を用いるには分離能において十分ではない。一方、発明者らは¹スーヘキセンやシクロヘキセン等のオレフィン系炭化水

8

トリル等が有利に使用される。

第2層としての高分子薄膜は多孔質基体およびオルガノシラン樹脂薄膜によって補強されているために機械的強度が大きく、しかも水素、ヘリウムの分離における性能はオルガノシラン樹脂薄膜のみを担持した複合膜に比べて、塩素に対する水素およびヘリウムの分離率(H_2/N_2 , He/N_2)が著しく増大し、それぞれ8.0, および2.5程度となる。一方透過量の減少はオルガノシラン樹脂薄膜のみを担持した複合膜に比べて多くても十分の一程度にしかならず、従来の気体分離部材に比べて著しく透過速度が大い。ここで本発明の気体分離部材の性能を試算してみる。

本発明の気体分離部材の各種気体に対する透過速度はおおよそ次のような値となる。 H_2 : 透過速度は 8.4×10^{-7} $cm^3/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$, He : 透過速度は 8.1×10^{-7} $cm^3/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$, N_2 : 透過速度は 8.1×10^{-7} $cm^3/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$, O_2 : 透過速度は 1.8×10^{-7} $cm^3/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$ である。ここで水素あるいはヘリウムが空気中にそれぞれ50%含まれている場合を仮定して、この混合気

体を1気圧として本発明の気体分離部材の片側に導き、もう片側を真空状態にし、真空側に透過してくる混合気体の総量と組成を示す。

なお以下の例は1平方メートルの気体分離部材を用い、1分間の透過を行わせた場合を想定して試算したものである。まず水素が空気中に50%含まれている場合は、透過してくる混合気体の総量は28リットルで組成は水素が95%、窒素が25%、酸素が28%である。またヘリウムが空気中に50%含まれている場合は透過気体の総量は20リットルで、組成はヘリウムが94%、窒素が29%、酸素が88%である。このように本発明の気体分離部材は水素およびヘリウムの分離精製において極めてすぐれていることが分かる。

さらに、本発明の気体分離部材は基体の表面にプラズマ重合で高分子薄膜を形成するものであるため、基体の形状にかかわらず、その基体表面に容易に強固な高分子薄膜を形成することが可能である。従って、中空糸状の気体分離部材も本発明の方法で容易に得られる。

11

Bとよりなる。台2にはモノマーガス導入用の通路21とジャー1内の気体を排出するための通路22が設けられ、ジャー1内には金属製の試料台4が設けられている。プラズマ重合により高分子薄膜を形成する基体5はジャー1内の内部の試料台4の上(これをA位置とする)、突起11の頂部(これをB位置とする)、ジャー1の肩部(これをC位置とする)、ジャー1の中央部(これをD位置とする)およびジャー1の下部(これをE位置とする)のいずれかに置いた。なお基体5の大きさは7cm×10cmの大きさで、同一の位置に2個の基体を並べて配置した。

プラズマ重合は、まず基体を上記A、B、C、DおよびEの位置の少なくとも1カ所に配置し、真空ポンプ(図示せず)によりジャー1内の空気を通路22を通して脱気した。次に真空ポンプにより脱気を続けた状態で通路21より有機モノマーとして所定のオルガノシラン化合物を導入しジャー1内の気圧を約0.1~0.8トルに保った。この状態で電極8間に所定入力の高周波電圧をかけ

気体透過量および分離率はASTM方式(圧力法)に基づき、透過気体の成分をガスクロマトグラフにより分離、検出、定量を行うことにより求めた。

より具体的には、透過セル中に膜をはさみ、膜の両側の空間を真空ポンプによって排気した後1.1kg/cm²に加圧された空気、水素あるいはヘリウムをそれぞれ膜の片側に導入し、所定時間内に膜を透過した気体を一時トラップし、次にガスクロマトグラフに導き、モレキュラーシーブ型のカラムで各成分に分離し、その各々の量を予め作製した検量線より求め、透過速度、B:透過速度、C:透過速度、D:透過速度を算出した。

以下、実施例により説明する。

なお、本実施例で使用したプラズマ発生装置の断面概略を図に示す。このプラズマ発生装置は頂部に直径約7cmの突起11を有する高さ約50cm、底部直径約30cmのガラス製ジャー1とこのジャー1の底を構成する金属製の台2および突起11の上部および下部に巻きつけられた銅板製の電極

12

プラズマ重合を起させ、所定時間継続して基体5の表面にオルガノシラン樹脂薄膜を形成した。次に、オルガノシラン樹脂薄膜を担持した複合膜をプラズマ発生装置内の上記A、B、C、DおよびEの位置の少なくとも1カ所に配置し、真空ポンプ(図示せず)によりジャー1内の空気を通路22を通して脱気した。真空ポンプにより脱気を続けた状態で通路21より有機モノマーとして所定のオレフィン炭化水素や芳香族炭化水素あるいはこれらの誘導体を導入しジャー1内の気圧を約0.1~0.8トルに保った。この状態で電極8間に所定入力の高周波電圧をかけプラズマ重合を起させ、所定時間継続して複合膜の表面に高分子薄膜を形成した。実施例中で使用した基体は厚さ25マイクロメートルの多孔質ポリプロピレン膜で、200×2000オングストロームの大きさの矩形孔を多数有しているものである。実施例ではモノマーの種類とプラズマ重合条件のみを記載するにとどめる。

実施例1

基体を試料位置 A 有機モノマーとしてヘキサメチルジシロキサンを使用し、モノマー圧力 0.2 トール電極間入力 50 ワットで 20 分間反応させ、基体上にオルガノシラン樹脂薄膜を形成させた。この複合膜を試料位置 A で有機モノマーとしてシクロヘキセンを使用し、モノマー圧力 0.2 トール電極間入力 50 ワットで 20 分間反応させ複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気体分離部材の気体透過速度および分離率を前述した ASTM 方式で測定した。その結果は次の通りであった。

H₂ 透過速度: 8.8×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 He 透過速度: 8.0×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 O₂ 透過速度: 2.8×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 N₂ 透過速度: 6.7×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 H₂/N₂ 分離率: 4.9
 He/N₂ 分離率: 4.4

実施例 2

実施例 1 と同じ方法で作製したオルガノシラン樹脂薄膜を担持した複合膜を試料位置 D で有機モノ

マーとして 1-ヘキセンを使用し、モノマー圧力 0.2 トール電極間入力 50 ワットで 20 分間反応させ複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気体分離部材の気体透過速度および分離率は次のとおりであった。

H₂ 透過速度: 9.4×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 He 透過速度: 8.1×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 O₂ 透過速度: 1.8×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 N₂ 透過速度: 8.1×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 H₂/N₂ 分離率: 8.1
 He/N₂ 分離率: 2.6

実施例 3

基体を試料位置 A で有機モノマーとしてオクタメチルシクロテトラシロキサンを使用し、モノマー圧力 0.2 トール電極間入力 50 W で 30 分間反応させ、基体上にオルガノシラン樹脂薄膜を形成させた。この複合膜を試料位置 D で有機モノマーとしてシクロヘキセンを使用し、モノマー圧力 0.2 トール電極間入力 50 ワットで 5 分間反応させ複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気体分離

部材の気体透過速度および分離率は次のとおりであった。

H₂ 透過速度: 9.1×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 He 透過速度: 7.6×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 O₂ 透過速度: 1.1×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 N₂ 透過速度: 8.4×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 H₂/N₂ 分離率: 2.7
 He/N₂ 分離率: 2.2

実施例 4

基体を試料位置 A で有機モノマーとしてヘキサメチルジシロキサンを使用し、モノマー圧力 0.2 トール電極間入力 50 W で 30 分間反応させ、基体上にオルガノシラン樹脂薄膜を形成させた。この複合膜を試料位置 D で有機モノマーとしてトルエンを使用し、モノマー圧力 0.2 トール電極間入力 50 ワットで 5 分間反応させ複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気体分離部材の気体透過速度および分離率は次のとおりであった。

H₂ 透過速度: 8.1×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 He 透過速度: 7.2×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg

O₂ 透過速度: 8.4×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 N₂ 透過速度: 8.1×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 H₂/N₂ 分離率: 2.8
 He/N₂ 分離率: 2.8

実施例 5

実施例 4 と同じ方法で作製したオルガノシラン樹脂薄膜を担持した複合膜を試料位置 D で有機モノマーとしてスチレンを使用し、モノマー圧力 0.2 トール電極間入力 50 ワットで 5 分間反応させ複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気体分離部材の気体透過速度および分離率は次のとおりであった。

H₂ 透過速度: 8.2×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 He 透過速度: 8.2×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 O₂ 透過速度: 2.9×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 N₂ 透過速度: 7.5×10^{-8} cc/秒, cc, cmHg
 H₂/N₂ 分離率: 4.8
 He/N₂ 分離率: 4.3

実施例 6

実施例 4 と同じ方法で作製したオルガノシラン

樹脂薄膜を担持した複合膜を試料位置Bで有機モノマーとしてアクリル酸エチルを使用し、モノマー圧力0.2トール電極間入力50ワットで20分反応させ複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気体分離部材の気体透過速度および分離率は次のとおりであった。

H₂ 透過速度: 2.8×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 He 透過速度: 2.4×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 O₂ 透過速度: 2.7×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 N₂ 透過速度: 2.9×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 H₂/N₂ 分離率: 2.8
 He/N₂ 分離率: 2.8

実施例7

実施例4と同じ方法で作製したオルガノシラン樹脂薄膜を担持した複合膜を試料位置Aで有機モノマーとしてフランを使用し、モノマー圧力0.2トール電極間入力50ワットで20分反応させ複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気体分離部材の気体透過速度および分離率は次のとおりであった。

19

実施例9

実施例4と同じ方法で作製したオルガノシラン樹脂薄膜を担持した複合膜を試料位置Dで有機モノマーとしてベンゾニトリルを使用し、モノマー圧力0.2トール電極間入力50ワットで1分反応させ複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気体分離部材の気体透過速度および分離率は次のとおりであった。

H₂ 透過速度: 4.5×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 He 透過速度: 5.5×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 O₂ 透過速度: 2.8×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 N₂ 透過速度: 1.2×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 H₂/N₂ 分離率: 8.8
 He/N₂ 分離率: 4.5

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の実施例で使用されたプラズマ重合装置の断面を示す図である。図中符号1はジャー、2は台、3は電極、4は試料台、5は基体あるいはオルガノシラン樹脂薄膜を担持した複合膜を示す。

21

特開昭57-30528(6)

H₂ 透過速度: 8.8×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 He 透過速度: 7.6×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 O₂ 透過速度: 7.8×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 N₂ 透過速度: 2.0×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 H₂/N₂ 分離率: 4.4
 He/N₂ 分離率: 8.9

実施例8

実施例4と同じ方法で作製したオルガノシラン樹脂薄膜を担持した複合膜を試料位置Bで有機モノマーとしてアセチレンを使用し、モノマー圧力0.2トール電極間入力50ワットで2分反応させ複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気体分離部材の気体透過速度および分離率は次のとおりであった。

H₂ 透過速度: 2.5×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 He 透過速度: 2.8×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 O₂ 透過速度: 4.4×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 N₂ 透過速度: 1.8×10^{-3} cc/秒, cc, cmHg
 H₂/N₂ 分離率: 5.4
 He/N₂ 分離率: 5.8

20

す。

特許出願人

株式会社 豊田中央研究所

代理人

弁護士 高橋 祥 泰
 弁護士 大川 安
 弁護士 高橋 克 彦
 弁護士 杉 本 勝



